Beitrag

zur

Kenntniss der Dextrine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Hermann Heinze
aus Gräfenthal.

Erlangen.
Kgl. bayer. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1895.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät Erlangen.
Referent: Herr Professor Dr. E. Beckmann.
Tag der Promotion: 19. Dezember 1894.

Bei Inangriffnahme vorliegender Arbeit war der leitende Gedanke der, festzustellen, ob und inwieweit die Raoultsche Gefriermethode verwendbar sei, die Spaltung von Zucker und Dextrin durch Säuren nachzuweisen und deren stufenweises Fortschreiten zu verfolgen. Um diesen Zweck zu erreichen, war es nötig, vorher auf die Natur und speziell das Molekulargewicht verschiedener Dextrine näher einzugehen.

Ursprünglich betrachtete man das Dextrin als den einzigen, bei der Spaltung von Stärke durch Säuren oder Diastase zwischen jener und Glucose resp. Maltose entstehenden Körper, während inzwischen durch zahlreiche Abhandlungen die Existenz mehrerer physikalisch und chemisch verschiedener Spaltungsprodukte der Stärke nachgewiesen ist und ferner das Dextrin selbst als kein einheitlicher Körper erkannt wurde.

Obgleich die chemische Litteratur mehrere Arbeiten über dasselbe aufweist, ist dennoch das Wesen der Dextrine bis jetzt als noch nicht völlig aufgeklärt zu betrachten.

1890 versuchten Scheibler und Mittelmeyer[1]), die Molekulargrösse des Dextrins aus dessen Verbindungen mit essigsaurem Phenylhydrazin zu bestimmen, ohne dass ihnen dies vollkommen gelungen wäre; erst im Laufe dieses Jahres, während der Entstehung dieser Arbeit, wurden von Prof. Lintner[2]) genauere Unter-

[1]) Ber. XXIII, 3060.

[2]) Forsch. Ber. f. Lebensm. I, Nr. 11.

suchungen der Öffentlichkeit übergeben und von ihm vier charakterisirte, bei Einwirkung von Diastase auf Stärke erhaltene Dextrine angeführt, denen er die Bezeichnungen Amylo-, Erythro- und Achroodextrin 1 und 2 giebt.

Eines der von ihm untersuchten Dextrine hatte das Molekulargewicht 3000; bezüglich der Dextrinformel glaubt Lintner die ältere $x(C_6H_{10}O_5)$ durch die, der Zusammensetzung des Dextrins entsprechendere von $x(C_6H_{12}O_6) - (x - 1)H_2O$ ersetzen zu müssen.

Die von mir ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen von Dextrin hatten den Zweck, festzustellen, ob durch Fällung mit Alkohol oder durch Dialyse mit Wasser eine Trennung der grösseren Moleküle von den kleineren bewirkt werden könne und sich durch genannte Operationen aus verschiedenen Rohprodukten Dextrine von gleichen Eigenschaften und gleichem Molekulargewicht isoliren liessen.

Die bei diesen Versuchen auftretenden Schwankungen im Molekulargewicht berechtigen zu dem Schlusse, dass Dextrin, ausser aus mehreren geometrisch isomeren Körpern, aus solchen von verschiedener Molekulargrösse bestehe.

Nachdem so die molekulare Zusammensetzung verschiedener Dextrine beleuchtet und mit genau bekannten Körpern, wie Rohr- und Milchzucker, einige Versuche über die zur Invertirung am zweckmässigsten zu verwendenden Säuren angestellt worden waren, erschien es interessant, zu sehen, ob Dextrine sich ebenso glatt wie die erwähnten Biosen spalten liessen. Da die hierbei gewonnenen Resultate die Annahme bestätigten, hatte man einen Weg gefunden, indirekt auf die Molekulargrösse des Dextrins einen Schluss ziehen zu können und kamen hierfür zwei Möglichkeiten in Betracht.

Wäre nämlich nach der einen das Dextrinmolekül sehr gross und die durch dasselbe hervorgerufene Ge-

frierpunktserniedrigung zu gering, um sie mit in Berechnung zu ziehen, so müsste die bei Spaltung des grossen Moleküls in mehrere einfachere, durch letztere bedingte Erniedrigung des Gefrierpunktes eine glatte Rückberechnung der ursprünglich in Lösung befindlichen Dextrinmenge zulassen.

Die andere Möglichkeit bestände darin, dass das gelöste Dextrinmolekül den Gefrierpunkt erheblich herabdrückte; dann wäre es nötig, diese Erniedrigung zu der durch Invertirung entstandenen zu addiren, um zu demselben Schlusse, wie vorher, zu gelangen.

Je grösser also das in Lösung vorhandene Molekül ist, um so grösser muss die Gefrierpunktserniedrigung sein, welche auf Rechnung des, die Invertirung bewirkenden Agens zu setzen ist.

Die durch Arbeiten von A. Wohl[1]), Musculus[2]), Grimaux und Lefèvre[3]) sowie E. Fischer[4]) erwiesene Thatsache, dass bei der Hydrolyse der Stärke durch Säuren oder Diastase neben dem invertirenden ein revertirender Prozess verläuft, veranlasste mich, diesen Umstand auch für die Invertirung der Dextrine in Betracht zu ziehen. Die an der Hand der Grimaux- und Lefèvre-, als auch E. Fischerschen Abhandlungen gemachten Versuche führten zu dem Ergebniss, dass die genannten Reversionsprodukte in zu geringer Menge auftreten, um die aus der Invertirung von Dextrinen sich ergebende Berechnung merklich zu beeinflussen.

Aus den gewonnenen Resultaten zu schliessen, ist uns in der Gefriermethode ein Mittel in die Hand gegeben, um bei weiterem praktischen Ausbau dieses Prinzipes dasselbe zu einer Beurteilung von Bier, respektive dessen Extrakt, mit heranziehen zu können.

---

[1]) Ber. XXIII, 2084.
[2]) Bull. soc. chim. [2] 18, 66.
[3]) Compt. rend. 103, 146.
[4]) Ber. XXIII, 3689.

Da nach den gemachten Versuchen anzunehmen ist, dass die im Bierextrakt befindlichen Dextrine, sowie in Übereinstimmung mit Lintner, die Isomaltose durch Behandlung mit Oxalsäure leicht invertirt werden, so lässt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung des Extraktes und der durch Invertirung desselben bewirkten, ein Schluss auf die Beschaffenheit des Bieres ziehen.

Dextrine, wiederholt mit Alkohol gefällt.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Dextrin wurde nach der, im Manual von Dietrich-Helfenberg für Dextrin. pur. gegebenen Vorschrift gewonnen: 150,0 g Kartoffelstärke und 4,0 g Oxalsäure rührt man mit 750,0 g destillirtem Wasser an und erhitzt im Dampfbad unter Umrühren, mehrere Tage, bis eine herausgenommene Probe durch Jod nicht blau, sondern braunrot gefärbt wird. Man fügt nun 4,0 g Calciumkarbonat hinzu, stellt 48 Stunden an einen kühlen Ort, filtrirt dann und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad soweit ein, dass sich die Masse zerzupfen lässt. Dieselbe wird sodann auf Glasplatten bei 100° getrocknet; das so entstehende spröde, glasartige Dextrin zeigte gepulvert eine gelbliche Farbe, war in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; mit Fehlingscher Kupferlösung im Wasserbad erwärmt, reduzirte es rasch und stark, mit Jodlösung färbte es sich braunrot.

Für die reduzirende Wirkung der Dextrine führen Scheibler und Mittelmeyer[1]) zwei verschiedene Gründe an, den ersten glauben sie in dem häufigen Vorhandensein von Glucose, den andern in der Konstitution der Dextrine selbst suchen zu müssen, da sie die Verbindung von essigsaurem Phenylhydrazin mit Dextrin auf die Anwesenheit von Keton- oder Aldehydgruppen schliessen liess.

[1]) Ber. XXIII, 3068.

Dass die von den genannten Autoren aufgestellte Behauptung sich nicht auf alle Dextrine ausdehnen lässt, mag aus einigen, von mir ausgeführten Versuchen erhellen. Es gelangten zur Verwendung: Dextrin pur. des Handels, nach Dietrich[1]), nach Salomon[2]) und ein aus Stärkesirup gewonnenes Dextrin, von denen die drei letzteren durch sechsmalige Fällung mit Alkohol gereinigt worden waren. Sämtliche vier Dextrine reduzirten beim Erwärmen alkalische Kupferlösung, während sich eine Vereinigung mit Phenylhydrazin nur bei Handelsdextrin und in kaum bemerkbarem Masse bei dem Salomonschen Produkte erreichen liess.

Ein durch Vergährung mit Bierhefe behandeltes Dextrin zeigte nach dem Prozess dieselben reduzirenden Eigenschaften, wie vor demselben.

Von dem, nach der Dietrichschen Vorschrift gewonnenen Dextrin wurden, ohne dasselbe vorher einer besonderen Reinigung zu unterwerfen, mehrere Molekulargewichtsbestimmungen im Beckmannschen Gefrierapparat[3]) ausgeführt. Die Skala des verwendeten Thermometers zeigte $^1/_{100}$ Grade an, die $^1/_{1000}$ Grade wurden mittelst der Lupe durch Schätzung ermittelt.

Die bei sämmtlichen Gefrierversuchen eingehaltenen Bedingungen sind, kurz gefasst, folgende: Die Temperatur der Kältemischung wurde derart regulirt, dass sie sich zwischen 3 und 5° C. bewegte; die Unterkühlung der zu gefrierenden Lösungen schwankte zwischen 1,5 und 1,8°.

Als Lösungsmittel für sämmtliche Körper gelangte destillirtes Wasser zur Verwendung, dessen Gefrierpunkt vor jedem neuen Versuch bestimmt wurde, und dessen Menge stets 20,0 g betrug.

---

[1]) Dietrich, Manual. pharmac.
[2]) Journ. f. pr. Chem. Bd. 27.
[3]) Z. f. ph. Chem. II, 638.

Berechnet wurde das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = \frac{\% \times \text{Konstante}}{\text{Erniedrigung.}}$$

Dextrin (Dietrich).

Lösungsmittel 20,0 g. Konstante 18,9.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,3505	1,75	0,035	945
0,4285	2,142	0,041	987
0,185	0,925	0,019	920
0,5116	2,56	0,047	1027
0,5684	2,842	0,056	990
1,3928	6,964	0,138	954
0,4432	2,216	0,039	1073
1,137	5,685	0,104	1081.

Um das rohe Dextrin zu reinigen, wurde es in der etwa 70fachen Menge destillirten Wassers gelöst, die Lösung filtrirt, auf ca. $^1/_3$ ihres Volumens auf dem Wassserbad eingedampft, nach dem Erkalten mit 96%tigem Alkohol gefällt und die Fällung mit Alkohol mehrmals ausgewaschen. Nachdem dieser Prozess zweimal wiederholt worden war, wurde das als schmierige, durchscheinend gelbweisse Masse zurückbleibende Dextrin bei 100° getrocknet und bildete nun, zerrieben, ein weisses, in kaltem und warmen Wasser leicht lösliches, geschmack- und geruchloses Pulver, welches Fehlingsche Lösung beim Erwärmen im Wasserbad erst nach ca. zwei Minuten reduzirte und sich mit Jodlösung violettrot färbte. Die Molekulargewichtsbestimmung dieses, zuvor im Exsiccator getrockneten Dextrins ergab Folgendes:

Lösungsmittel 20,0 g. Konstante 18,9.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,4199	2,099	0,079	527
0,7572	3,786	0,125	572
0,4579	2,29	0,080	541
0,8792	4,396	0,141	589.

Nach fünfmaliger Fällung mit Alkohol resultirte ein Dextrin, welches bezüglich seiner äusseren Eigenschaften dem vorhergehenden völlig glich, beim Erhitzen mit alkalischer Kupferlösung jedoch erst nach ca. $4^1/_2$ bis 5 Minuten eine schwache Reduktion hervorrief. Mit Jodlösung färbte es sich gleichfalls violettrot. Bei der im Gefrierapparat vorgenommenen Prüfung ergab sich ein Steigen des Molekulargewichts:

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,2819	1,41	0,034	784
0,5542	2,77	0,069	758
0,3359	1,68	0,040	793
0,5461	2,73	0,062	832
0,2583	1,291	0,033	762
0,823	4,115	0,097	802.

Durch die, aus den beiden vorstehenden Tabellen ersichtlichen Schwankungen im Molekulargewicht des gereinigten Dextrins veranlasst, wollte ich durch eine Reihe von Versuchen ermitteln, ob die Differenzen der Molekulargewichte nach den einzelnen Fällungen irgend welcher Gesetzmässigkeit unterworfen seien, und sich überhaupt durch Fällen mit Alkohol die Molekulargrösse des Dextrins bis zu einem Maximum steigern lasse; inwieweit dies gelungen ist, wird aus den nachfolgenden Tabellen erhellen.

Da die von den beiden früheren Versuchen übrig gebliebene Substanzmenge zu gering war, um weitere Erhebungen damit anzustellen, wurde eine neue Quantität des Rohdextrins in etwa der doppelten Gewichts-

menge Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt, ein Teil des Niederschlags (ca. 2 — 3 Gramm zur Molekulargewichtsbestimmung) bei 100° getrocknet, während das übrige gefällte Dextrin, ohne besonderes Auswaschen mit Alkohol und Filtration der auf einander folgenden Lösungen, sofort in der oben angegebenen Weise weiter behandelt wurde. Die für die Molekulargewichtsbestimmungen den einzelnen Fällungen entnommenen Dextrinproben wurden vor ihrer Verwendung gepulvert und einige Tage über Schwefelsäure getrocknet.

Die mit Dietrichschem Dextrin ausgeführten sechs Versuche folgen der Reihe nach:

1. Fällung.

Ein gelblichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, leicht in kaltem und warmen Wasser löslich; mit alkalischer Kupferlösung tritt nach kurzem Erwärmen Reduktion ein, mit Jodlösung entsteht rötlichviolette Färbung:

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,3193	1,596	0,044	685
0,3362	1,681	0,046	690
0,5949	2,974	0,078	720.

2. Fällung.

Ein bezüglich seiner Eigenschaften dem vorhergehenden völlig gleichendes Produkt, welches Fehlingsche Lösung nach kurzem Erhitzen ebenfalls reduzirt und mit Jodlösung sich violettrot färbt.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,3454	1,727	0,056	583
0,4311	2,155	0,071	573
0,7779	3,89	0,128	574.

3. Fällung.

Gelbweisses Pulver von gleicher Beschaffenheit, wie die beiden oben beschriebenen; alkalische Kupfer-

lösung reduzirt es jedoch erst, nachdem die Erwärmung im Wasserbad ca. 1 Minute fortgesetzt wurde. Jodlösung färbt rotviolett.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,5166	2,58	0,061	798
0,921	4,605	0,101	861
0,4623	2,311	0,050	873
0,7919	3,96	0,086	870.

4. Fällung.

Bezüglich ihrer Eigenschaften den drei vorhergehenden gleich, die Einwirkung auf alkalische Kupferlösung tritt jedoch erst nach etwa zwei Minuten langem Erhitzen ein. Mit Jod rotviolette Farbe.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,3472	1,736	0,034	965
0,5894	2,947	0,058	955
0,3996	1,95	0,039	944
0,6968	3,484	0,066	997.

5. Fällung.

Dieses Dextrin gleicht im allgemeinen den vorher erwähnten, die Reduktion von Fehlingscher Lösung beginnt gleichfalls erst nach zwei Minuten, ebenso wird es durch Jod rotviolett gefärbt.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,2931	1,465	0,042	658
0,7901	3,95	0,107	697
0,4709	2,354	0,062	717.

6. Fällung.

Das durch sechsmaliges Ausfällen mit Alkohol behandelte Dextrin wurde wieder in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, auf dem Wasserbad abgedampft, und der Rückstand bei 100° getrocknet. Gepulvert besass es die Beschaffenheit der schon vorher besprochenen Dextrine und zeigte auch in seinem Verhalten gegen al-

kalische Kupferlösung und Jod keine Abweichung von dem unter 5 beschriebenen Körper.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,4841	2,42	0,053	863
0,6682	3,34	0,071	889
0,5979	2,989	0,061	926
1,3058	6,53	0,150	822.

Die bei vorstehenden sechs Versuchen im Molekulargewicht des Dextrins auftretenden Schwankungen lassen darauf schliessen, dass bei der Darstellung der Präparate dieselben Bedingungen nicht genau eingehalten worden sind; immerhin ist aus der Versuchsreihe zu ersehen, dass nach der ersten Fällung des Rohdextrins das Molekulargewicht bedeutend kleiner erscheint, um mit jeder weiteren Fällung mit Alkohol sich successive bis zur ursprünglichen Höhe zu erheben.

Dialysirtes Dextrin (Dietrich).

Um zu sehen, inwieweit die Dialyse mit Wasser auf das Molekulargewicht des Dextrins und dessen Reduktionsvermögen von Einfluss sei, wurde eine 20%tige Lösung des Dietrichschen Dextrins in den Dialysator gebracht und der Einwirkung eines auf ca. 25° erwärmten Wassers ausgesetzt.

Nach je zwanzig Stunden wurde mittelst einer Pipette dem Apparat eine Probe entnommen, dieselbe auf dem Wasserbad abgedampft, und der Rückstand bei 100° getrocknet. Um alle Feuchtigkeit auszuschliessen, wurde das gepulverte Dextrin noch einige Tage über Schwefelsäure aufbewahrt.

1. Dextrin, zwanzig Stunden dialysirt.

Gelbweisses, geruchloses Pulver, mit schwach süsslichem Geschmack, welches, da es sich in kaltem Wasser nur schwierig löste, sich am Boden des Gefässes schleimig festsetzte. Fehlingsche Lösung wurde durch dieses Dex-

trin rasch und stark reduzirt; mit Jod bewirkte es violettrote Färbung.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,2287	1,143	0,018	1200
0,6723	3,361	0,051	1245
0,4652	2,326	0,035	1256
1,0732	5,366	0,081	1253.

2. Dextrin, vierzig Stunden dialysirt.

Das, bezüglich seines Aussehens, dem vorhergehenden gleichende Dextrin löste sich etwas leichter in kaltem Wasser, besass jedoch das gleiche starke Reduktionsvermögen und färbte sich mit Jodlösung violettrot.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,4819	2,41	0,028	1626
0,8254	4,127	0,042	1857
0,4974	2,487	0,026	1807
0,8657	4,328	0,47	1740.

3. Dextrin, sechzig Stunden dialysirt.

Die Farbe dieser Substanz ist gleichfalls weissgelb, sie löst sich leicht in kaltem und warmen Wasser, reduzirt alkalische Kupferlösung beim Erwärmen rasch und stark, und färbt Jodlösung braunrot.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,5132	2,066	0,023	1697
0,7244	3,622	0,033	2070
0,6988	3,494	0,032	2063
1,0344	5,172	0,049	1994.

Um die mit dem bisher verwendeten Dextrin angestellten Versuche kontrolliren zu können, wurde als zweites, ein nach Salomon[1]) hergestelltes Präparat zur Untersuchung herangezogen. Die Vorschrift für die Gewinnung gebe ich im Auszug wieder:

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. Bd. 28.

100,0 g Kartoffelstärke wurden mit 5,0 g Schwefelsäure und 1000,0 g Wasser angerührt und die Flüssigkeit $2^1/_2$ Stunden im Salzbad (ca. 105° C.) im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten gab eine herausgenommene Probe mit Jod rotviolette Färbung. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtrirt und etwas eingeengt; hierauf mit Alkohol gefällt, die Fällung in Wasser gelöst, nochmals ausgefällt und dann nach erfolgter Lösung in Wasser, diese zur Sirupdicke abgedampft. Diese konzentrirte Lösung sollte nach dem Erkalten und ca. 12stündigem Stehen ein weisses, körniges, von Salomon mit „lösliche Stärke" bezeichnetes Pulver absetzen. Obgleich das angegebene Verfahren genau eingehalten wurde, blieb die Lösung klar und bildete keinen Bodensatz, weshalb dieselbe auch sofort wieder mit Alkohol gefällt wurde.

Die nunmehrige dritte Fällung löste sich in wenig Wasser bereits trübe, und nach Auflösung des viermal gefällten Dextrins liess sich die Abscheidung der „löslichen Stärke" als eines feinen, weissen Pulvers beobachten, welches nach 24stündigem Stehen von der klaren Flüssigkeit abfiltrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen bei 100° bildete die „lösliche Stärke" eine harte, hornartige Masse, welche gepulvert grauweisse Farbe besass, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem dagegen klar löslich war.

Fehlingsche Lösung wurde durch dieselbe beim Erwärmen sofort stark reduzirt und mit Jodlösung eine rotviolette Färbung hervorgerufen.

Molekulargewicht der löslichen Stärke:

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,8836	4,413	0,035	2383
1,2387	6,143	0,047	2489.

Dextrin (Salomon).

2. Fällung.

Ein Dextrin von weisser Farbe, in kaltem Wasser trübe, in heissem klar löslich, reduzirt alkalische Kupferlösung sofort beim Erwärmen und färbt Jodlösung braunrot.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,5397	2,65	0,079	633
0,9167	4,583	0,134	646
0,6119	3,06	0,093	622
0,9241	4,62	0,137	638.

3. Fällung.

Weisses, in kaltem Wasser trübe, in heissem leicht und klar lösliches Pulver, welches Fehlingsche Lösung beim Erwärmen sofort reduzirt und Jodlösung rotbraun färbt.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,7204	3,602	0,107	636
1,0916	5,458	0,157	657
0,4915	2,4575	0,070	666
0,9941	4,97	0,140	671.

4. Fällung.

Ein Körper mit gleichen Eigenschaften, wie der vorhergehende.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,6643	3,321	0,091	689
0,9712	4,856	0,148	620
0,4907	2,453	0,071	653
0,9185	4,592	0,127	683.

5. Fällung.

Das von der „löslichen Stärke“ befreite Dextrin löst sich sowohl in kaltem, als auch in warmem Wasser leicht und klar; alkalische Kupferlösung bewirkt nach

kurzem Erwärmen starke Reduktion; Jodlösung wird rotbraun gefärbt.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,4336	2,168	0,051	803
0,8046	4,023	0,086	884
0,5894	2,947	0,062	897
1,0388	5,194	0,112	876.

6. Fällung.

Dieselben Eigenschaften wie bei Nr. 5.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,4035	2,018	0,047	812
0,7126	3,563	0,076	886
0,5694	2,847	0,060	896
1,0644	5,322	0,110	914.

Für die vorstehende Versuchsreihe des Dextrin Salomon ist der Umstand besonders bemerkenswert, dass das Molekulargewicht der drei ersten Fällungen auf gleicher Höhe bleibt.

Dialysirtes Dextrin (Salomon).

Die Ausführung der Dialyse mit diesem Dextrin weicht von der vorher beschriebenen nur insofern ab, als das die Membrane umspülende Leitungswasser auf ca. 15° — 18° erwärmt worden war. Das verwendete Dextrin war durch viermalige Fällung mit Alkohol gereinigt und von „löslicher Stärke“ befreit.

Dextrin, 24 Stunden dialysirt.

Gelblichweisses, schwach süss schmeckendes Pulver, leicht und klar in kaltem, sowie heissem Wasser löslich; Fehlingsche Lösung wird durch dasselbe beim Erwärmen sofort stark reduzirt; mit Jodlösung versetzt, bewirkt es rotbraune Färbung.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,8882	4,44	0,090	933
1,5862	7,93	0,160	935.

Dextrin, 48 Stunden dialysirt.

Dieselben Eigenschaften, wie das vorhergehende.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,8807	4,403	0,079	1053
1,5211	7,605	0,137	1049.

Dextrin, 72 Stunden dialysirt.

Ebenso beschaffen, wie die beiden vorhergehenden.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
1,1133	5,566	0,088	1204
2,068	10,34	0,165	1184.

Ein Vergleich der bei dialysirtem Dextrin Salomon gefundenen Molekulargewichte mit denen des Dietrichschen Produktes zeigt, dass ein und dieselbe Operation mit verschiedenem Ausgangsmaterial nicht unbedingt zu Dextrin von gleicher Molekulargrösse führen muss.

Diese Thatsache findet eine weitere Bestätigung dadurch, dass genau dieselben dialytischen Versuche, wie sie mit Dextrin Salomon angestellt worden waren, bei einem Dextrin des Handels Molekulargewichte finden liessen, die mit jenen merklich differiren.

Das oben erwähnte Handelspräparat führte die Bezeichnung Dextrin. pur., stellte ein gelbliches, geruchloses, schwach süsslich schmeckendes Pulver dar, welches Fehlingsche Lösung beim Erwärmen sogleich stark reduzirte und mit essigsaurem Phenylhydrazin eine ziemlich grosse Menge Osazon bildete. Jodlösung färbte es braunrot.

Dextrinum purum.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
—	5,00	0,149	634
0,676	3,38	0,093	687
1,0762	5,38	0,142	716
1,6181	8,09	0,217	704.

Dextrin. pur., 24 Stunden dialysirt.

Weissgelbes Pulver, schwach süss schmeckend; reduzirt Fehlingsche Lösung beim Erwärmen schnell und stark; Jodlösung färbt es rotbraun.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,865	4,325	0,087	939
1,4303	7,15	0,150	901.

Dextrin. pur., 48 Stunden dialysirt.

Dieselben Eigenschaften, wie das vorhergehende.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,8856	4,43	0,079	1059
1,4914	7,457	0,132	1067.

Dextrin. pur., 72 Stunden dialysirt.

Zeigt keine Veränderung der Eigenschaften.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
1,1135	5,568	0,096	1096
2,0991	10,5	0,185	1073.

Am Schlusse meiner Betrachtungen über die Molekulargrösse des Dextrins bleibt mir noch übrig, darauf hinzuweisen, dass eine Trennung der verschiedenen Dextrinmoleküle durch wiederholte Fällung mit Alkohol und Dialyse mit Wasser möglich ist, dass speziell die Pergamentmembrane geeignet erscheint nach Art eines Siebes die grössten Moleküle von den kleineren zu sondern.

Während sich durch sechsmalige Fällung mit Alkohol aus Dextrin Dietrich und Dextrin Salomon Körper von gleicher Molekulargrösse gewinnen liessen, traten bei den drei verwendeten Dextrinen nach gleich langer Dauer der dialytischen Einwirkung des Wassers zum Teil bedeutende Differenzen im Molekulargewicht hervor. Auch bezüglich ihrer Eigenschaften liess sich ein Unterschied zwischen den durch Alkohol gefällten und den dialysirten Dextrinen erkennen, erstere re-

präsentirten völlig geschmacklose Körper, die andern dagegen zeigten einen leicht wahrnehmbaren süsslichen Geschmack.

Die Erscheinung, dass Fällungen mit Alkohol auf dasselbe Präparat von verschiedener Wirkung sein können, beweist der Umstand, dass das für die beiden ersten Molekulargewichtsbestimmungen verwendete, zwei- und fünfmal mit Alkohol gefällte Dextrin Dietrich gegen Fehlingsche Lösung sehr beständig war, während sich die gleiche Eigenschaft trotz mehrfach in genau derselben Weise wiederholter Versuche nicht wieder erzielen liess.

Nach den gemachten Erfahrungen erscheint für die vollkommene Charakterisirung aller bis jetzt unter dem Sammelnamen „Dextrin" zusammengefasster Körper eine durchaus exakte, selbst die scheinbar geringfügigsten Nebenumstände berücksichtigende Beobachtung unumgänglich notwendig.

Invertirungs-Versuche.

Den im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit verschiedenen Dextrinen über ihre Invertirbarkeit durch Säuren angestellten Versuchen, gehen einige Vorprüfungen mit ihrer Natur nach genau bekannten Körpern, wie Rohr- und Milchzucker voraus.

Als invertirende Agentien wurden Benzolsulfonsäure in verschiedener Konzentration, sehr verdünnte Salzsäure, und Oxalsäure in Anwendung gebracht; die erstgenannte Säure erscheint gegenüber der Salzsäure wegen ihrer Nichtflüchtigkeit für Inversion besonders geeignet. Wie Professor Lintner, einer privaten Mitteilung zu-

folge, angiebt, hat sich Oxalsäure für glatte Spaltung von Rohr- und Milchzucker besser, wie andere Säuren bewährt und habe ich diese Angabe durch mit jener ausgeführte Versuche bestätigt gefunden.

Bevor ich zur Inversion von Rohrzucker schritt, ermittelte ich zunächst dessen Molekulargewicht und zwar bei zwei Versuchen mit einer zuvor angefertigten, filtrirten 5%igen Lösung, bei dem dritten in der Weise, dass die für 5% berechnete und abgewogene Menge Rohrzucker direkt im Gefriergefäss gelöst wurde.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
—	5,00	0,301	313
—	5,00	0,303	312
1,05	5,00	0,281	336.

Die zur Verwendung kommende Benzolsulfonsäure wurde aus Benzolsulfochlorid dargestellt; dasselbe wurde mit Wasser am Rückflusskühler so lange gekocht, bis es vollständig zersetzt war, hierauf die Lösung auf dem Wasserbad abgedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war und die erhaltene Säure im Exsiccator einige Tage getrocknet. Der Gehalt der Lösung an Benzolsulfonsäure wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge bestimmt.

Um ein Bild davon zu entwerfen, in welcher Weise die Invertirungsversuche ausgeführt wurden, lasse ich nachstehend die mit Rohrzucker vorgenommenen Operationen, sowie die daraus sich ergebende Berechnung folgen, während ich mich bei den weiteren Versuchen auf die Angabe der gefundenen Werte und des hieraus berechneten Molekulargewichts des Invertproduktes beschränke.

Nach der Formel:

$$\text{Erniedrigung} = \frac{\text{Prozente . Konstante}}{\text{Molekulargewicht}}$$

beträgt die Gefrierpunktserniedrigung einer 5%igen Rohrzuckerlösung 0,276.

Nunmehr setzte ich zu dieser Rohrzuckerlösung 2% Oxalsäure, bestimmte den Gefrierpunkt des Gemisches (0,873) und erhitzte es am Kühlrohr in kochendem Wasser zwei Stunden; die Erniedrigung des Gefrierpunktes beträgt jetzt 1,160. Um die Grösse der durch Inversion bewirkten Erniedrigung zu erfahren, musste die durch Oxalsäure hervorgerufene in Abrechnung gebracht werden.

Gesammterniedrigung . . .	1,160
Durch Oxalsäure bewirkte .	0,873
Erniedrigung durch Inversion	0,287.

Soll nun nach der Formel für Molekulargewichtsbestimmungen:

$$\text{Molekulargewicht} = \frac{\text{Prozente . Konstante}}{\text{Erniedrigung}}$$

das Molekulargewicht des durch Inversion des Rohrzuckers entstandenen Körpers gefunden werden, so muss der durch Inversion hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigung diejenige der Rohrzuckerlösung allein (0,276) zugerechnet werden:

$$0{,}287 + 0{,}276 = 0{,}563$$

folglich, entsprechend der Formel:

$$\text{Molekulargewicht} = \frac{5 \times 18{,}9}{0{,}563} = 168.$$

Da, wie im vorliegenden Falle das Molekulargewicht des Spaltungsproduktes (180) bekannt ist, so lässt sich durch Umrechnung aus der durch Inversion bewirkten Erniedrigung des Gefrierpunktes der Prozentgehalt der Lösung an Rohrzucker berechnen.

Infolge der Zusammensetzung des Rohrzuckers aus zwei Monosen, muss die Erniedrigung doppelt genommen werden.

Der aufgestellten Formel entsprechend würden sein:

$$\text{Prozente} = \frac{2 \,.\, 0{,}287 \times 180}{18{,}9} = 5{,}46\,\%.$$

Nachdem die oben erwähnte Mischung (Rohrzuckerlösung und Oxalsäure) weitere zwei Stunden auf 100° erhitzt war, stieg die Gefrierpunktserniedrigung durch Inversion auf 0,294, was für den Spaltungskörper ein Molekulargewicht von 166 bedeutet.

Genau derselbe Versuch wurde noch unter Anwendung einer niedrigeren Temperatur (65°) angestellt:

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
2 Stunden	0,292	166
4 Stunden	0,307	162.

Da bei den Inversionsversuchen je nach der Stärke der Säure, als auch der Temperaturhöhe die invertirten Lösungen äusserlich eine Veränderung insofern erkennen liessen, als eine mehr oder minder starke Gelbfärbung auftrat (wohl infolge schwacher Caramelbildung), so glaubte ich diese Erscheinung bei den Versuchstabellen berücksichtigen zu müssen.

Rohrzucker mit Oxalsäure.

Dauer der Erhitzung.	Versuch I.	Versuch II.
2 Stunden	klar u. hellgelb	klar u. farblos
4 Stunden	klar u. goldgelb	klar u. farblos.

5%ige Rohrzuckerlösung mit 1% Benzolsulfonsäure.

(E. = Gefrierpunktserniedrigung.)

E. der Rohrzuckerlösung: 0,276,
E. der Mischung: 0,497,
E. durch Inversion nach 48stündigem Stehen ohne Erwärmung: . . . . . 0,042.
M. des Invertzuckers: . . . . . 299.

Dauer und Höhe der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
30 Minuten 100°	0,219	191
1 Stunde 100°	0,221	190
2 Stunden 100°	0,228	187.

Die Flüssigkeit ist auch nach der Inversion klar und farblos; der Versuch zeigt, dass die Einwirkung der Säure ohne Anwendung von Wärme eine sehr geringe ist, dass dagegen schon durch kurzes Erhitzen eine wesentliche Veränderung des Rohrzuckermoleküls bewirkt wird.

5%ige Milchzuckerlösung mit 2% Oxalsäure.

Versuch I bei 100° ausgeführt:

E. der Milchzuckerlösung: 0,276,
E. der Mischung: . . . 0,858.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
2 Stunden	0,056	284
7 Stunden	0,231	186
2 Stunden	klar und farblos	
7 Stunden	klar und schwach gelb gefärbt.	

Versuch II bei 65°.

E. der Milchzuckerlösung: 0,276,
E. der Mischung: . . . 0,858.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
1 Stunde	0,002	340
7 Stunden	0,003	338
1 Stunde	klar und farblos	
7 Stunden	„ „ „	

Wie die beiden vorstehenden Versuche beweisen, setzt Milchzucker der Einwirkung von Säuren ganz be-

sonders starken Widerstand entgegen, eine Thatsache, auf welche schon von Dr. Jordis[1]) hingewiesen wurde.

5%ige Dextrinlösung (Salomon) mit 4,2% Benzolsulfonsäure.

Ausführung bei 100°.

E. der Dextrinlösung: . 0,104,
E. der Mischung: . . 1,157.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,422	179
8 Stunden	0,523	150
12 Stunden	0,547	145
16 Stunden	0,561	142.

Die Farbe der Lösung steigert sich von schwach gelber bis zu dunkel gelber.

5%ige Dextrinlösung (Salomon) mit 2,1% Benzolsulfonsäure.

Ausführung bei 100°.

E. der Dextrinlösung: 0,104,
E. der Mischung: . . 0,621.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,330	217
8 Stunden	0,461	167
12 Stunden	0,507	154
16 Stunden	0,536	148.

Die Lösung war anfangs schwach gelblich, zuletzt weingelb gefärbt.

5%ige Dextrinlösung (Salomon) mit 0,5% Benzolsulfosäure.

Bei 100° ausgeführt.

E. der Dextrinlösung: 0,104,
E. der Mischung: . 0,347.

[1]) Dissertation. Erlangen 1893.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,165	351
8 Stunden	0,293	238
12 Stunden	0,383	194
16 Stunden	0,435	175
20 Stunden	0,453	169.

Lösung anfangs blassgelb, zuletzt goldgelb.

5%ige Dextrinlösung (Dietrich) mit 0,5% Benzolsulfonsäure.

Angewendete Temperatur 100°.

E. der Dextrinlösung: 0,103,

E. der Mischung: . 0,342.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,021	762
8 Stunden	0,054	602
12 Stunden	0,149	375
16 Stunden	0,256	263
22 Stunden	0,349	209
42 Stunden	0,496	158
54 Stunden	0,606	133
68 Stunden	0,645	126.

Lösung anfangs blassgelb, zuletzt dunkel weingelb gefärbt.

5%ige Dextrinlösung (Salomon) mit 0,435% Salzsäure.

Temperatur 100°.

E. der Dextrinlösung: 0,104,

E. der Mischung: . . 0,489.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,268	254
8 Stunden	0,406	185
12 Stunden	0,441	173
16 Stunden	0,486	159.

Die blassgelbe Farbe der Lösung wird kaum verändert.

5%ige Dextrinlösung (Handelsdextrin) mit 0,435% Salzsäure.

Temperatur 100°.

E. der Dextrinlösung: 0,149,

E. der Mischung: . 0,557.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,135	332
8 Stunden	0,275	223
12 Stunden	0,400	172
16 Stunden	0,423	165

Die hellgelbe Farbe der Lösung erleidet nur geringe Veränderung.

Die im Verlauf der Inversionsversuche gemachte Beobachtung, dass, entsprechend der Einwirkungsdauer der Säure, das Molekulargewicht des Spaltungsproduktes weit unter das des Traubenzuckers herabsinkt, gab der Vermutung Raum, dass die gebildete Glucose im weiteren Fortschreiten der Reaktion eine Veränderung erleide.

Ein Versuch, 5%ige Glucoselösung durch Erhitzen mit 2% Oxalsäure zu verändern, gelang nicht, da die nach elfstündiger Einwirkung auftretende Gefrierpunktserniedrigung nur einige $^1/_{1000}$ Grade betrug. Es muss also die Entstehung der kleineren Moleküle auf Rechnung von Reaktionen, die neben der Inversion verlaufen, und deren Verfolgung nicht in den Rahmen dieser Arbeit fällt, gesetzt werden.

Im Übrigen erhellt aus den angeführten Versuchen, dass man je nach Höhe der anzuwendenden Temperatur, sowie der Dauer der Einwirkung von Säure auf das zu spaltende Molekül eine Regulirung der Inversion in der Hand hat. Ausserdem liefern die aufgestellten Versuchstabellen und Berechnungen den Beweis, dass wir in der Gefriermethode und dem von E. Beckmann eingeführten, bequem zu handhabenden Gefrierapparat ein sicheres Hilfsmittel besitzen, das Fortschreiten der

Inversion kontrolliren und die gewonnenen Resultate für Bestimmungen des Prozentgehaltes von Lösungen bekannter Körper nutzbar machen zu können.

Reversions-Erscheinungen.

Unter Reversion versteht man den bei der Inversion von complizirten Kohlehydraten durch Säuren beobachteten Vorgang, nach welchem unter der Wirkung der Säure aus den Spaltungsprodukten wieder grössere Moleküle aufgebaut werden. Diese Thatsache näher ins Auge zu fassen, erschien deshalb notwendig, weil dieselbe eventuell im Stande sein konnte, die aus der Inversion abgeleiteten Berechnungen störend zu beeinflussen.

Von den die genannten Erscheinungen behandelnden Arbeiten von Musculus[1]), A. Wohl[2]) und E. Fischer[3]) bot diejenige der beiden französischen Chemiker, Grimaux und Lefèvre[4]) insofern besonderes Interesse, als das von ihnen dargestellte, „synthetisches Dextrin“ bezeichnete Reversionsprodukt keine genaue Charakterisirung erfahren hatte.

Nachstehend gebe ich einen Auszug der im Comptes rendus veröffentlichten Vorschrift für die Darstellung genannten Körpers in deutscher Übertragung wieder:

Man löste Glucose im achtfachen Gewicht Salzsäure von 5,4 % und destillirte die Lösung im Vacuum aus dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt ist eine sirupartige, mehr oder weniger braun gefärbte Masse, welche einige Male

[1]) Bull. soc. chim. [2] 18, 66.
[2]) Ber. XXIII, 2084.
[3]) Ber. XXIII, 3689.
[4]) Compt. rend. 103, 146.

aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt und schliesslich im evacuirten Exsiccator getrocknet wird.

Zerrieben stellt sie ein weisses Pulver dar, dessen Rotations- und Reduktionsvermögen mit der Anzahl der Fällungen wechseln und das zum Teil aus einem vergährbaren Zucker besteht.

Nachdem die Darsteller noch das Rotationsvermögen des unvergohrenen und des mittelst Bierhefe vergohrenen Körpers bestimmt haben, stellen sie für das „synthetische Dextrin“ die Formel $3(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ auf und reihen es der Gruppe der Achroodextrine ein.

Da in der Originalvorschrift über die Höhe der Temperatur und des Druckes, unter welchem die Destillation bewerkstelligt worden war, genauere Angaben fehlten, versuchte ich verschiedene Male den Körper bei etwa 30 — 35° und einem Druck von 23 — 27 mm zu gewinnen, das Reaktionsprodukt von hellgelber Färbung löste sich jedoch in dem Alkohol auf.

Nunmehr wandte ich eine Temperatur von 60° bis 70° und 80 — 100 mm Druck an, wobei mir die Darstellung gelang.

Eine durch verschiedene Versuche erprobte Vorschrift gebe ich nachstehend:

30,0 g Glucose (gleichviel, ob entwässert oder nicht) wurden in 240,0 g Salzsäure (5,4 %) gelöst und die filtrirte Lösung im Vacuum von 80 — 100 mm Barometerdruck und dem auf ca. 70° C. erwärmten Wasserbad der Destillation unterworfen.

Das Produkt der Einwirkung bildete eine dickflüssige, rötlichbraun gefärbte, klare Masse, welche mit wenig Wasser verdünnt und mit 96 %igem Alkohol gefällt wurde. Die gelblichweisse, durchscheinende Fällung wurde noch fünfmal aus ziemlich conzentrirter, wässriger Lösung mit Alkohol gefällt, wieder in Wasser gelöst, durch Schütteln mit Tierkohle entfärbt und nochmals mit Alkohol behandelt. Der Niederschlag erschien jetzt

rein weiss und wurde im evacuirten Exsiccator getrocknet und gepulvert.

Das Molekulargewicht des Körpers wurde sowohl nach der fünften, als auch, nach der Entfärbung, zum sechstenmal vorgenommenen Fällung ermittelt.

Fünfte Fällung.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,6241	3,12	0,227	259
1,3273	6,636	0,494	254.

Sechste Fällung.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,638	3,34	0,213	295
1,2069	6,034	0,411	277.

Das „synthetische Dextrin“ besitzt starkes Reduktionsvermögen; Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen sofort reduzirt. Zur Invertzuckerbestimmung wurden 25 ccm einer 1,044%igen Lösung kalt mit 50 ccm Fehlingscher Lösung gemischt, dann 4 Minuten lang gekocht, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch ein gewogenes Asbestfilterrohr (Allihnsches Rohr) abfiltrirt, mit heissem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet, im Wasserstoffstrom mit schwacher Flamme reduzirt und nach dem Erkalten gewogen. Die dem Kupfer entsprechende Zuckermenge wurde nach der E. Weinschen Zuckertabelle berechnet. Man erhielt 0,1511 g Cu, welche entsprechen würden 0,077 Glucose oder 29,5%, falls der Invertzucker des Grimauxschen Körpers wirklich Glucose wäre.

Das Drehungsvermögen des synthetischen Dextrins beträgt $[\alpha] = +69^{\circ}20'$. Um die Formel desselben festzustellen, wurde es mehreren Elementar-Analysen unterworfen, doch liess sich damit kein einheitliches Resultat erzielen, sodass die Vermutung, der Körper sei ein Gemisch verschiedener Substanzen, sehr nahe lag.

Verbrennungs-Analysen.

I. { C 43,99. H 8,15. O 47,86 %.
   { $C_{12}H_{26,68}O_{9,78}$.

II. { C 44,07. H 7,857. O 48,073 %.
    { $C_{12}H_{25,68}O_{9,816}$.

III. { C 45,1. H 8,32. O 46,58 %.
     { $C_{12}H_{26,55}O_{9,28}$.

IV. { C 43,5. H 7,2. O 49,3 %.
    { $C_{12}H_{23,83}O_{10,19}$.

V. { C 41,5. H 7,2. O 51,3 %.
   { $C_{12}H_{24,97}O_{11,098}$.

Ein Vergleich der bei der Verbrennung gefundenen Werte mit der prozentuarischen Zusammensetzung anderer Kohlenhydrate ergiebt die grösste Annäherung an diejenigen der Biosen.

Inversion des synthetischen Dextrins.

5 %ige Dextrinlösung mit 2 % Benzolsulfonsäure.

Temperatur 100 °.

E. der Dextrinlösung: 0,340.

E. der Mischung: . 1,722.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,329	141
8 Stunden	0,379	131
12 Stunden	0,380	131
16 Stunden	0,382	131.

Wie aus dem Versuch hervorgeht, vollzieht sich die invertirende Wirkung der Säure bei dem Dextrin Grimaux sehr rasch und liegt das Molekulargewicht des Spaltungskörpers weit unter dem der Glucose.

Der schon von Grimaux und Lefèvre gemachte Versuch, das synthetische Dextrin, das auch nach sechsmaliger Fällung mit Alkohol den süssen Geschmack beibehielt, durch Vergährung in verschiedene Körper zu trennen, wurde auch von mir ausgeführt. Bierhefe, welche zur Entfernung etwa vorhandener Maltosenreste mit Wasser 24 Stunden bei 25° digerirt worden war, liess man bei gleicher Temperatur 48 Stunden auf eine Lösung des synthetischen Dextrins einwirken. Die über der Hefe stehende klare Flüssigkeit wurde hierauf abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbad fast zur Trockne abgedampft, der Rückstand im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben.

Der auf diese Weise behandelte Körper bildet ein weisses, stark hygroskopisches, süss schmeckendes Pulver, welches Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark reduzirt und ein mittleres Molekulargewicht von 492 besitzt.

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
0,392	1,96	0,074	500
0,4971	2,49	0,097	485.

Die nach der oben beschriebenen Allihnschen Methode mit dem vergohrenen synthetischen Dextrin vorgenommene Bestimmnng des Invertzuckers, würde nach der Vergährung auf das Vorhandensein von nur noch 22,45% Glucose schliessen lassen.

Auch bezüglich des optischen Verhaltens wurde eine Einwirkung des Fermentes auf den Grimauxschen Körper beobachtet, während der unvergohrene einen Drehungswinkel von $+ 69^{\circ} 20'$ hatte, betrug der des vergohrenen $[\alpha] = + 73^{\circ} 28'$.

Der Versuch, den Körper aus Methylalkohol und Aceton krystallinisch zu erhalten, war ohne Erfolg.

Die bisher eingeschlagenen Wege schienen nicht geeignet zu sein, die wahre Natur des synthetischen Dextrins festzustellen, es wurde deshalb versucht, dieses

Ziel mit Hilfe des essigsauren Phenylhydrazins zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden 3,0 g des unvergohrenen Produktes mit 6,0 g Phenylhydrazinchlorhydrat, 6,0 g Natriumacetat und 60,0 g destillirtem Wasser 1 Stunde am Kühlrohr im Wasserbad erhitzt, das nach dem Erkalten abgeschiedene Osazon abfiltrirt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 75 — 76°.

Durch Auskochen mit etwa der 100fachen Menge Wasser liess sich das Osazon in ein in heissem Wasser lösliches und ein unlösliches trennen, welches von ersterem abfiltrirt wurde und nach dem Trocknen bei 203° schmolz. Die Vermutung, dass dieser Körper mit Phenylglucosazon identisch sei, wurde durch den Schmelzpunkt eines Gemisches beider von 200 — 202° bestätigt.

Aus dem heissen Filtrat fiel beim Erkalten ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt bei ca. 133° bestimmt wurde und dessen Auftreten den Gedanken nahe legte, dass er mit einem von E. Fischer[1]) dargestellten Isomaltosazon gleich sein könne. Um eine Identität der beiden Körper nachweisen zu können, war es nötig, die von E. Fischer mit Isomaltose bezeichnete Biose darzustellen. Das Verfahren hierzu ist folgendes:

100,0 g reiner Glucose werden in 400,0 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 bei Zimmertemperatur gelöst und 15 Stunden lang zwischen 15 und 10° gehalten. Bei Zusatz von 4 kg absolutem Alkohol zu der schwach braun gefärbten Lösung entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher neben wenig Isomaltose hauptsächlich complizirtere dextrinartige Produkte einschliesst und deshalb durch Filtration entfernt wird. Die Mutterlauge giebt auf Zusatz von viel Äther einen reichlichen Nieder-

[1]) Ber. XXIII, 3687.

schlag, welcher abfiltrirt und mit Äther und Alkohol nachgewaschen wird. Das hygroskopische und an der Luft zerfliessende Produkt ist ein Gemenge von Glucose, Isomaltose und anderen noch nicht näher untersuchten Substanzen.

Der mit Bierhefe vergohrene Körper reduzirte Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark. Zur Isolirung der Isomaltose wurde Phenylhydrazin benutzt, da sich eine Trennung von Glucosazon und Isomaltosazon durch Behandlung mit heissem Wasser bewirken lässt. Nach Fischer ist die Ausbeute an letzterem sehr gering, dasselbe fängt nach dreimaliger Umkrystallisation aus Wasser bei ca. 140° an zu sintern, um bei 150° bis 153° zu schmelzen.

Ein nach dieser Angabe gewonnenes Osazon der Isomaltose erreichte die Höhe des angegebenen Schmelzpunktes nicht, derselbe blieb vielmehr nach fünfmaliger Umkrystallisation aus heissem Wasser bei 140° konstant.

Die mit dem vergohrenen synthetischen Dextrin in gleicher Weise hergestellte Verbindung mit Phenylhydrazin lieferte ein Osazon, welches, nachdem es ebenfalls fünfmal umkrystallisirt worden war, ziemlich glatt bei 141° schmolz. Ging nun schon hieraus deutlich eine Identität beider Körper hervor, so war dieselbe doch fast zweifellos durch den Schmelzpunkt eines Gemisches beider von 142° bewiesen, der im Falle einer Verschiedenheit der Osazone bedeutend herabgedrückt worden wäre.

Die bei Verfolgung der Reversionserscheinungen gesammelten Erfahrungen lassen übrigens eine Befürchtung, es könnte das Auftreten derselben die aus der Inversion gezogenen Schlüsse nachteilig beeinflussen, nicht gerechtfertigt erscheinen, da ihre Bildung neben dem Inversionsprozesse in so geringem Masse vor sich geht, dass dieselbe kaum in Betracht gezogen werden kann.

Inversion von Dextrin und Bierextrakten.

Es bleibt mir noch übrig, die am Eingang meiner Arbeit ausgesprochene Erwartung, dass die Gefriermethode im Stande sei, die Heranziehung der sich durch Inversion von Bierextrakten ergebenden Werte zur Beurteilung von Bier zu ermöglichen, an der Hand einiger praktischer Versuche zu beleuchten. Es handelt sich hierbei in erster Linie darum, den unter dem invertirenden Einfluss von Säuren bewirkten Zerfall der im Bierextrakt vorhandenen dextrinartigen Substanzen nachzuweisen; Sache weiterer nach dieser Richtung hin anzustellender Erhebungen würde es sein, Normalwerte aufzufinden, die der Beurteilung eines Bierextraktes als Grundlage dienen könnten.

Die von mir mit in das Bereich dieser Versuche gezogene Isomaltose beansprucht deshalb ein erhöhtes Interesse, weil Lintner[1]) dieselbe als wichtiges Umwandlungsprodukt der Stärke durch Diastase im Bier nachgewiesen hat.

Die zweckmässige Verwendung von Oxalsäure zu genannten Invertirungen geht aus zwei mit Dextrinlösungen unternommenen Vorversuchen zur Genüge hervor.

5%ige Dextrinlösung (Handelsdextrin) mit 2% Oxalsäure.

Versuch I.

E. der Dextrinlösung: 0,133.

E. der Mischung: . . 0,707.

Temperatur 100°.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,227	262
8 Stunden	0,370	187
10 Stunden	0,408	174.

Farbe der Lösung nach 10 Stunden hellgelb.

[1]) Forsch. Ber. f. Lebensm. I, Nr. 11.

Versuch II.

E. der Dextrinlösung: 0,133.

E. der Mischung: . . 0,707.

Temperatur 100°.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
2 Stunden	0,145	339
4 Stunden	0,260	240
10 Stunden	0,411	173.

Farbe der Lösung, wie bei I.

Zur Kontrolle des Molekulargewichts des verwendeten Handelsdextrins wurden zwei Bestimmungen ausgeführt:

Substanz.	% der Lösung.	Erniedrigung.	Mol.-Gewicht.
1,0762	5,38	0,142	716
1,6181	8,09	0,217	704.

Inversion von Bierextrakten.

Zur Verwendung gelangten Erichs Bier, sowie Porter; die Extrakte derselben wurden in der Weise gewonnen, dass 100 g bei 50 — 55° zur Vertreibung von Alkohol und Kohlensäure auf ca. $^1/_3$ ihres Gewichts abgedampft und dann bis zum ursprünglichen Gewicht mit destillirtem Wasser verdünnt wurden. Der Zusatz der 2% Oxalsäure geschah vor der Verdünnung mit Wasser und wurde in das Gesammtgewicht von 100 g mit eingerechnet; hierauf wurde sofort der Gefrierpunkt der Mischung ermittelt. Nebenbei ging eine quantitative sowie eine Molekulargewichtsbestimmung des Extraktes der beiden Biere.

Erichs Bier.

Extraktgehalt: 6,657%,

Molekulargewicht des Extraktes: . . 381,

E. des Extraktes: 0,330,

E. der Mischung mit 2% Oxalsäure: . 0,851.

Temperatur 100°.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,254	215
8 Stunden	0,324	192
12 Stunden	0,405	171.

E. für 1% Extrakt.	Erhitzungsdauer.	E. für 1% Extrakt durch Inversion.
0,049	4 Stunden	0,038
0,049	8 Stunden	0,049
0,049	12 Stunden	0,061.

Versuch II.

E. des Bierextraktes: 0,330,
E. der Mischung mit 2% Oxalsäure: 0,851.

Temperatur 100°.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
2 Stunden	0,148	263
4 Stunden	0,234	223
6 Stunden	0,270	209.

E. für 1% Extrakt.	Erhitzungsdauer.	E. für 1% Extrakt durch Inversion.
0,049	2 Stunden	0,022
0,049	4 Stunden	0,035
0,049	6 Stunden	0,040.

Porter.

Extraktgehalt: 9,27%
Molekulargewicht des Extraktes: . . . 287
E. des Extraktes: 0,610
E. der Mischung mit 2% Oxalsäure: . 0,989.

Versuch I.

Temperatur 100°.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
4 Stunden	0,301	192
8 Stunden	0,476	161.

E. für 1% Extrakt.	Erhitzungsdauer.	E. für 1% Extrakt durch Inversion.
0,066	4 Stunden	0,032
0,066	8 Stunden	0,051.

Versuch II.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
2 Stunden	0,211	213
4 Stunden	0,327	187.

E. für 1% Extrakt.	Erhitzungsdauer.	E. für 1% Extrakt durch Inversion.
0,066	2 Stunden	0,023
0,066	4 Stunden	0,035.

8,09%ige Isomaltoselösung mit 2% Oxalsäure.

Molekulargewicht der durch Vergährung von synthetischem Dextrin gewonnenen Isomaltose: 432.

E. der Isomaltoselösung: . . 0,354

E. der Mischung mit Oxalsäure: 0,926.

Temperatur 100°.

Dauer der Erhitzung.	Erniedrigung durch Inversion.	Molekulargewicht des Invertzuckers.
2 Stunden	0,196	277
7 Stunden	0,428	195
$9^1/_2$ Stunden	0,489	181.

Bei einem durch Zufall herbeigeführten Versuch mit dem Vergährungsprodukt der käuflichen Rübenmelasse erhielt ich durch Fällung mit 90%igem Alkohol einen Körper, den ich anfangs für Isomaltose hielt. Derselbe wurde durch mehrmaliges Fällen seiner wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigt, zeigte jedoch trotzdem eine braune, auch durch Kochen mit Tierkohle nicht zu beseitigende Farbe und stark hygroskopische Eigenschaften. Die mit essigsaurem Phenylhydrazin

hergestellte Verbindung liess sich durch Auskochen mit Wasser in Glucosazon und ein nach 4maligem Umkrystallisiren bei 104 — 105° schmelzendes Osazon trennen. Eine weitere Untersuchung dieses Körpers konnte vorläufig nicht vorgenommen werden.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Beckmann, für die freundlichst gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren am 27. April 1867 zu Gräfenthal, besuchte ich vom 6. bis zum 12. Lebensjahr die Bürgerschule in Heldburg (S.-Meiningen); trat hierauf in die Quarta des Gymnasiums Georgianum zu Hildburghausen ein, wo ich bis zu meiner Versetzung nach Obersecunda verblieb. Derselben Klasse gehörte ich hierauf noch ein Jahr als Schüler des Gymnasiums zu Jena an, um dann die pharmazeutische Laufbahn mit dem Eintritt in eine Lehrstelle zu beginnen.

Während der vorgeschriebenen Servierzeit genügte ich als Einj.-Freiwilliger im 6. Thür. Inf.-Regt. Nr. 95 meiner Militärpflicht, nach deren Ableistung ich die Universität München für zwei Semester bezog.

Die pharmazeutische Approbationsprüfung legte ich in Erlangen ab, und widmete mich hierauf noch fünf Semester dem Studium der Chemie, Mineralogie, Botanik und Physik.

Bezüglich meiner Konfession bemerke ich, dass ich Protestant bin.